

(3)

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G01J 5/00

G01J 3/26 C02B 5/28



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02112327.6

[43] 公开日 2004年1月7日

[11] 公开号 CN1465963A

[22] 申请日 2002.7.1 [21] 申请号 02112327.6

[71] 申请人 上海成和塑料有限公司

地址 200070 上海市虹口区黄山路133号

[72] 发明人 万安利

[74] 专利代理机构 上海世贸专利代理有限责任公

司

代理人 邱新德

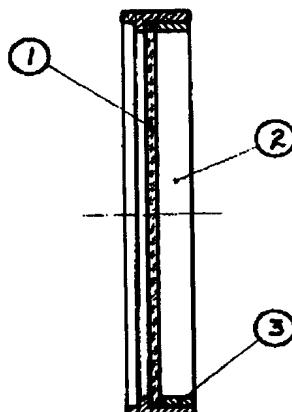
[22]

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

[54] 发明名称 红外线干涉膜滤光镜

[57] 摘要

一种超高温测量系统使用的，有选择地让所需波长光线穿透并对红外线反射的滤光镜。由一块石英玻璃表面上涂覆5至13层二氧化硅形成的低折射率层和由二氧化钛形成的高折射率层，相互重叠叠加构成。二氧化硅低折射率层至少包含5%至10%五氧化二磷和三氧化二硼之一的添加剂，涂层厚度0.2到0.4微米。玻璃浸入四异丙氧基钛乙醇溶液，晾干后在550℃左右空气中烘烤10分钟形成高折射率层；继续将上述玻璃浸入四烷氧基硅烷凝聚乙醇溶液（已添加磷或硼化合物），晾干后在550℃左右的空气中烘烤10分钟形成低折射率层。



4-7-21-4-008-1-0-1-S-N-I

1. 一种红外线干涉膜滤光镜，在一块石英玻璃或者硼硅酸盐玻璃表面上，涂覆至少有五层含 SiO_2 的低折射率层和 TaO_2 的高折射率层，相互交替重叠在一起，含 SiO_2 的低折射率层还增添了 P_2O_5 添加物，其特征是：所说的低折射率层其涂层厚度为 0.2 至 0.4 微米，每一层由第一聚合物形成的多层构成的第二组介电反射层单元，第二聚合物的折射率不同于第一聚合物，通过交替地层叠第一聚合物层和第二聚合物层来组合第一和第二组介电反射层单元。
2. 根据权利要求 1 所述的红外线干涉膜滤光镜，其特征是：第一和第二组介电反射层单元中的至少一个包括四分之一波长层，该聚合物的厚度与折射率之积即为待反射光的波长的四分之一。
3. 根据权利要求 2 所述的红外线干涉膜滤光镜，其特征是：四分之一波长层的积在从 200 到 250 的范围内，从 800 到 1000 的波长区域内的光反射率不小于 70%。
4. 根据权利要求 3 所述的红外线干涉膜滤光镜，其特征是：还包括面对介电反射层的至少一个表面放置的树脂层，该层的树脂包括聚合物。
5. 根据权利要求 4 所述的红外线干涉膜滤光镜，其特征是：树脂的厚度与折射率之积即为可通过介电反射层透射的可见光的波长的四分之一。

红外线干涉膜滤光镜

技术领域：

本发明涉及一种有选择地让所需波长光线穿透并对红外线干涉的滤光镜，尤其是超高温测量火焰光谱分析用途的滤光镜。

背景技术：

现有技术的滤光镜，是在一块石英玻璃或者硼硅酸盐玻璃表面上，有一层使所需波长光谱穿透的红外线反射膜。火焰光谱中的红外线被反射膜反射，以避免其对仪器测量分析的精度造成干扰，这种红外线反射膜是由一层二氧化硅(SiO₂)或类似物质形成的低折射率层，及另外一层二氧化钛(TiO₂)或类似物质形成的高折射率层构成的。利用光的干涉作用。控制每层的厚度，有选择地让所要求波长范围内的光线穿过或将其反射回去。这种类型的膜叫做光干涉膜。但这种膜的使用寿命较短，当工作一段时间后，即发生破裂或剥落，尤其是频繁受到热冲击之后尤其明显。日本专利公开NO.57-161809公布了一种膜，该膜由二氧化硅(SiO₂)形成的低折射率层和三氧化二铝(Al₂O₃)、二氧化锆(ZrO₂)或二氧化钛(TiO₂)形成的高折射率层交替地重叠在一起，锡或锆加在二氧化硅低折射率层上。但上述专利中所描述的光干涉膜用于火焰这样高温状态，频繁的热冲击仍然会引起光干涉膜的破裂或剥落，效果仍不能令人满意，红外线反射量也较低。

发明内容：

本发明的目的是提供一种具有极强红外线干涉膜滤光镜，它具备极高的光干涉率及极强的红外线反射特性，并且当频繁受到热冲击或长期工作在高温下，膜也不会破裂或剥落。

本发明解决其技术问题所采用的技术方案是：在一块石英玻璃或者硼硅酸盐玻璃表面上，涂覆有多层干涉膜，它至少有五层由二氧化硅形成的低折射率层和由二氧化钛、氧化钽或者氧化锆形成的高折射率层，相互重复叠加构成，二氧化硅低折射率层至少包含磷和硼中之一的添加剂。考虑到有机硅化合物热分解时收缩量很大，并且低折射率层和高折射率层的热膨胀系数有很大的不同，为了减

小低折射率层和高折射率层之间的热膨胀系数的差别，可以采用在二氧化硅之中增加添加物，通过对对比实验发现，把磷或硼加进二氧化硅中，就可以达到本发明的预期效果。干涉膜也可以大于五层的更多层，例如7至13层，膜的层数只能取单数，不可为双数。干涉膜最底层（与玻璃接触面）是一层高折射率层，最外表面一层也是高折射率层。高折射率层至少包含一种具有高折射率的金属氧化物材料，例如二氧化钛、氧化钽或者氧化锆。低折射率层包含二氧化硅和一定量的磷或硼。根据光的干涉原理，干涉膜允许可见光透过并反射红外线，但如果干涉膜少于五层，就不能得到令人满意的光干涉效果。就是说，红外线的反射效果变差。通常低折射率层和高折射率层的光学厚度为0.2微米到0.4微米。低折射率层中的添加剂即磷或硼，分别采用五氧化二磷和三氧化二硼计算，其重量为3%至20%。就是说，磷的量是根据五氧化二磷计算的，硼的量是根据三氧化二硼计算的。当添加剂的重量小于3%并且干涉膜多于5层时，干涉膜容易发生破裂或剥落。另一方面，当添加剂的量增加时，低折射率层的折射系数变大并且为了达到规定的效果，必须增加干涉膜的层数。当添加剂的重量超过20%时，二氧化硅的折射率巨增（超过1.500）。这样就得不到光干涉效果，并且最终的干涉膜也变得不均匀了。添加剂最佳的重量为5%至10%。干涉膜的制备工艺步骤是：首先，在醇溶剂，例如乙醇中将烷氧化钛，例如四异丙氧基钛或四甲氧基钛溶解，再把玻璃浸入上述溶液5分钟，然后晾干并在大约500°C至600°C的空气中烘烤大约10分钟，烘烤过程中，烷氧化钛分解为二氧化钛，形成高折射率层。然后，在醇溶剂如乙醇中将四烷氧基硅烷，例如四乙氧基硅烷或四甲氧基硅烷溶解，并进行化学反应，生成四烷氧基硅烷凝聚溶液，其硅浓度（以二氧化硅计算），就其重量来说，例如为5.0%。磷化合物或硼化合物以上述计量加到该溶液中去，特别是磷化合物最好采用五氧化二磷，而硼化合物最好采用三氧化二硼。将前面已经制备好了具有一层高折射率层的石英玻璃浸入该溶液中，然后取出晾干并在大约500°C至600°C的空气中烘烤大约10分钟，烘烤过程中，由二氧化硅以及磷或硼构成的低折射率层就沉积在高折射率层上面，重复进行上述步骤，即可制备得到本发明的干涉膜。

附图说明：

图 1 是本发明红外线干涉膜滤光镜的剖面图。

图 2 是图纸 1 红外线干涉膜滤光镜面的干涉膜放大图。

图中，1 是玻璃，a1 第一高折射率层，b1 第一低折射率层；a2 第 2 高折射率层，b2 第二低折射率层，a3 第三高折射率层，b3 第三低折射率层；a4 第四高折射率层。

具体实施方式：

图 1 是将本发明红外线干涉膜制作成滤光镜的剖面图。图 2 中表示干涉膜，它的高折射率层制备方法是：将四异丙氧基钛以 3 % 的浓度在乙醇中溶解，玻璃浸入上述溶液 5 分钟，然后晾干并在大约 500 ° C 至 600 ° C 的空气中烘烤大约 10 分钟；低折射率层制备方法是：将四乙氧基硅烷在乙醇中溶解并进行化学反应，生成四乙氧基硅烷凝聚溶液，其硅浓度以二氧化硅计算是 5.0 %。然后将五氧化二磷，三氧化二硼溶解于上述溶液。玻璃浸入上述溶液 5 分钟，然后晾干并在大约 500 ° C 至 600 ° C 的空气中烘烤大约 10 分钟。

五氧化二磷和三氧化二硼添加剂的含量取不同百分比重量对干涉膜的使用寿命起着至关重要的影响，以下是本发明多种实施中获得对比数据，及干涉膜折射系数数据的比较：

实施例 1：五氧化二磷添加剂百分比重量 3%，膜 7 层时发生破裂，低折射率膜折射系数 1 · 4 5 7。

实施例 2：五氧化二磷添加剂百分比重量 5%，膜 11 层时发生破裂，低折射率膜折射系数 1 · 4 6 5。

实施例 3：五氧化二磷添加剂百分比重量 8%，可以形成 13 层或更多层。低折射率膜折射系数 1 · 4 6 8。

实施例 4：五氧化二磷添加剂百分比重量 10%，可以形成 13 层或更多层，低折射率膜折射系数 1 · 4 7 8。

实施例 5：五氧化二磷添加剂百分比重量 15%，可以形成 13 层或更多层，低折射率膜折射系数 1 · 4 9 0。

实施例 6：五氧化二磷添加剂百分比重量 20%，可以形成 13 层或更多层，低折射率膜折射系数 1 · 4 9 9。

实施例 7：三氧化二硼添加剂百分比重量 3%，膜 7 层时发生破裂，低折射率膜折射系数 1 · 4 6 1。

实施例 8：三氧化二硼添加剂百分比重量 8%，可以形成 13 层或更多层，低折射率膜折射系数 1·470。

实施例 9：三氧化二硼添加剂百分比重量 15%，可以形成 13 层或更多层，低折射率膜折射系数 1·495。

实施例 10：三氧化二硼添加剂百分比重量为 20%，可形成 13 层或更多层，低折射率膜折射系数 1·500。

上述实施例中，添加剂百分比重量按下式计算：

$$= (P_2O_5 + B_2O_3) + (S_1O_2 + P_2O_5 + B_2O_3)$$

从以上实施例中可以看出，当添加剂的磷或硼的重量超过 3%，膜的层数可以大大增加而不会发生破裂或剥落现象，通过对层数的调节，就能得到所要求的折射率。然而，当折射率超过 1·500 时，从光学和经济效果来看，是不切实际的，而且膜也变得不均匀了。根据实验，也可以采用磷和硼的混合物，但总重量也必须在 3% 至 20% 之间，实验也证实，高折射率层也可以由氧化钽或氧化锆组成，或二氧化钛、氧化钽或氧化锆中两种以上物质的混合物组成。但同时低折射率层中的磷或硼的总重量仍必须控制在 3% 至 20% 之间。另外，还可以采用真空沉积法。

按照本发明制备的红外线干涉膜滤光镜，它可以将 98% 的红外线反射，并且长时间频繁受到热冲击或长期工作在高温下，干涉膜不会发生剥落现象。

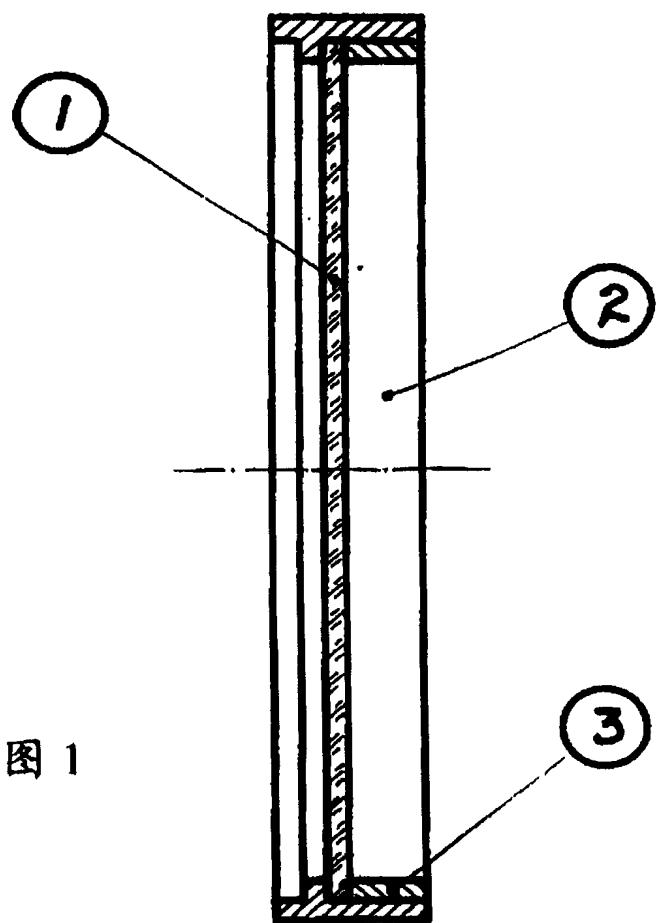


图 1

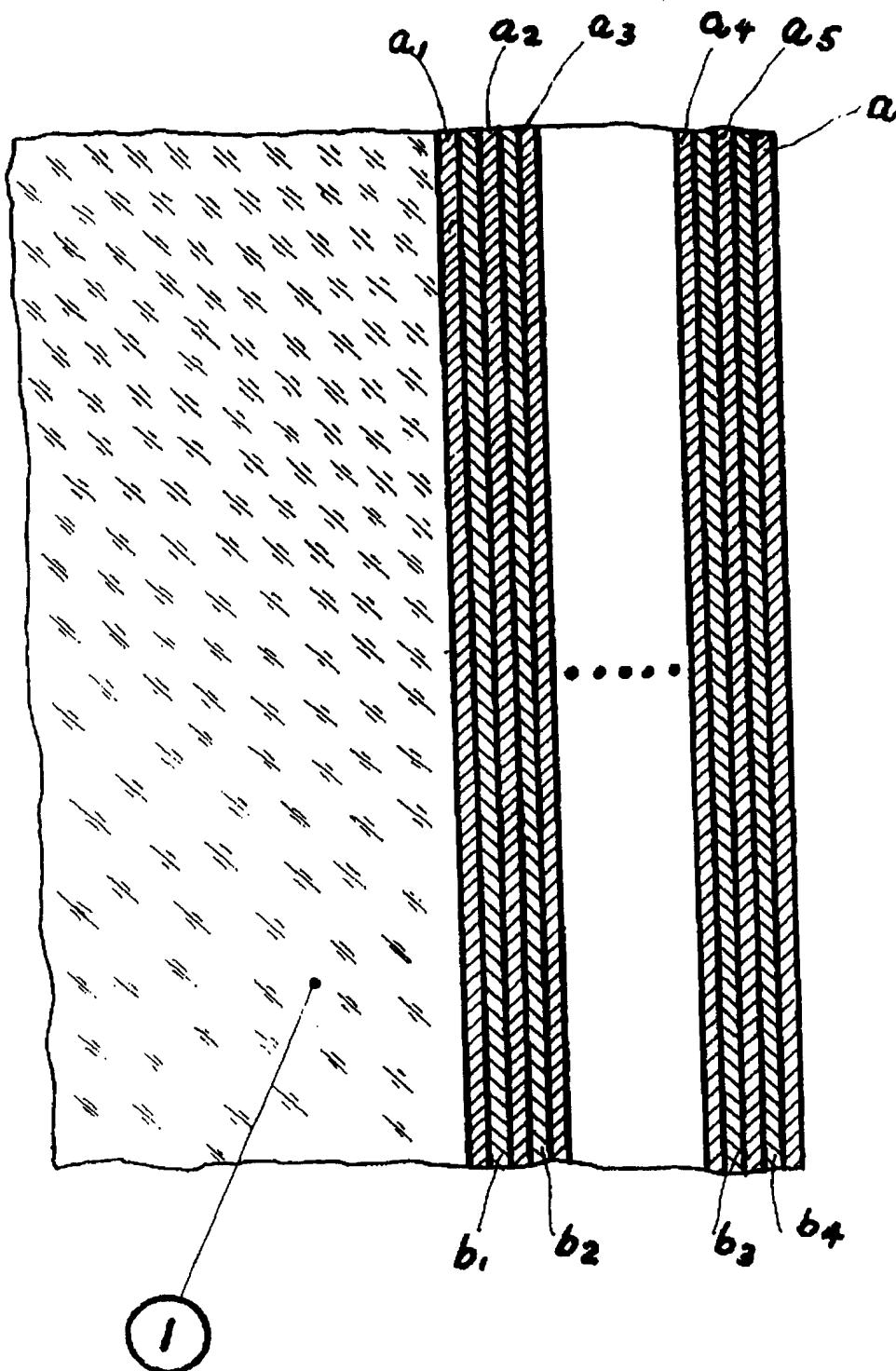


图 2

Title An Infrared Interference Film Filter

Abstract

A filter for a super high temperature surveying system, which transmits radiation having a selectively required wavelength, reflects infrared radiation, and comprises 5 to 13 low-refractive index layer made of silica and high-refractive index layers made of titanium dioxide, all of which are placed one upon another on the surface of quartz glass. The silica low-refractive index layers contain at least 5 to 10 % of either one of diphosphorus pentoxide or boron oxide as an additive and the thickness of a coating layer is 0.2 to 0.4 μm . Glass is impregnated with a tetraisopropoxy titanium alcohol solution, dried and baked in the air at about 550°C for 10 minutes to form a high-refractive index layer. Subsequently, the glass is impregnated with a tetraalkoxysilane coacervation alcohol solution (containing phosphorus or a boron compound), dried and baked in the air at about 550°C for 10 minutes to form a low-refractive index layer.

Claims

1. An infrared interference film filter comprising at least five layers consisting of low-refractive index layer containing SiO_2 and high-refractive index layers containing TaO_2 , all of which are placed one upon another on the surface of quartz glass or boron silicate glass, the low-refractive index layers containing SiO_2 further containing a P_2O_5 additive, wherein the coating layer of the low-refractive layers has a thickness of 0.2 to 0.4 μm , each layer is a second group dielectric reflective layer unit consisting of multiple layers made of a first polymer, the refractive index of a second polymer differs from that of the first polymer, and the first and second group dielectric reflective layer units are combined together by forming the first polymer layers and the second polymer layers alternately.

2. The infrared interference film filter according to claim 1, wherein at least one of the first and second group dielectric reflective layer units contains a 1/4 wavelength layer, and the product of the thickness and refractive index of the polymer is 1/4 of the wavelength of reflected light.
3. The infrared interference film filter according to claim 2, wherein the product of the 1/4 wavelength layer is between 200 and 250 and the light reflectance at a wavelength of 800 to 1,000 is 70 % or more.
4. The infrared interference film filter according to claim 3, which further comprises a resin layer left on at least one surface opposed to the dielectric reflective layer, the resin of the layer containing a polymer.
5. The infrared interference film filter according to claim 4, wherein the product of the thickness and refractive index of the resin is 1/4 of the wavelength of visible light which can pass through the dielectric reflective layer.